

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-129080

(43) Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl. H05B 33/04
C09K 11/00
C09K 11/06
H05B 33/14

(21) Application number : 03-291542

(71)Applicant : KONICA CORP

(22) Date of filing : 07.11.1991

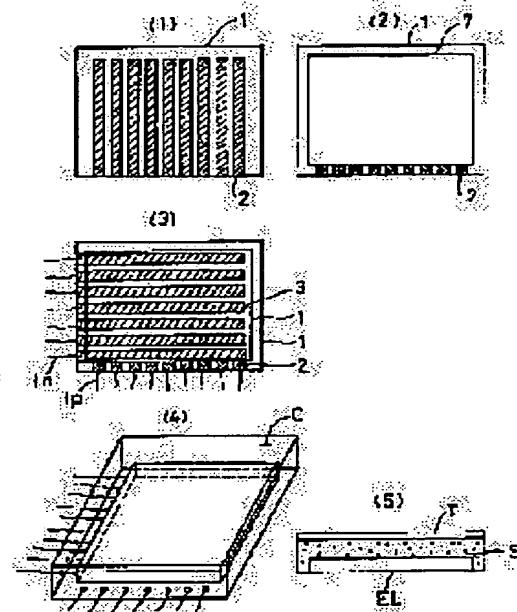
(72)Inventor : TAKEUCHI SHIGEKI
NISHIZAKI KOJI
TAMAKI KIYOSHI

(54) ORGANIC THIN FILM ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance luminous intensity and improve durability in an organic EL, element formed of a luminous laminated body consisting of a hole transporting layer and an electron transporting layer by sealing all the laminated body in an inert material such as fluidized paraffin, silicon oil, or others.

CONSTITUTION: A comb-type cathode 2 is provided on a base 1 consisting of glass, quartz, plastics or the like, an organic laminated body 7 is formed to cover it, a comb-type anode 3 is arranged in a lattice to the cathode 2, and cathode leads 1p are connected to anode leads 1n, respectively. Thereafter, the thus-structured body is fitted to a case C, this is filled with an inert material S, and the surface is sealed by use of a transparent plate T.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-129080

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|-----------|-----|--------|
| H 05 B 33/04 | | | | |
| C 09 K 11/00 | | F 6917-4H | | |
| 11/06 | | Z 6917-4H | | |
| H 05 B 33/14 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数5(全44頁)

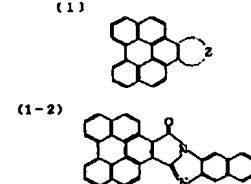
| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-291542 | (71)出願人 | 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)11月7日 | (72)発明者 | 竹内 茂樹 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 西毒 浩二 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 玉城 喜代志 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |

(54)【発明の名称】 有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 発光強度が強くかつ高耐久性の実用レベルの、特に平面光源及びフラットディスプレイなどに用いられる有機薄膜EL素子の提供。

【構成】 少なくとも正孔輸送層及び電子輸送層を有する発光積層体を有してなる有機EL素子において、前記発光積層体すべてを不活性物質中に封じ込めた有機EL素子。不活性物質としては流動パラフィン若しくはパラフィン、又は絶縁性オイル特にシリコーンオイルを用いることが好ましい。更に発光積層体中に一般式(1)、例えば式(1-2)の有機化合物、更に正孔注入能、電子注入能を有する化合物を含有することが好ましい。



| | | |
|--------|---|--------|
| 3. 陰極 | 7 | 3. 陰極 |
| 4. 発光層 | | 6. n層 |
| 5. p層 | | 4. 発光層 |
| 2. 陽極 | | 2. 陽極 |
| 1. 基板 | | 1. 基板 |

| | | |
|--------|---|--------|
| 3. 陰極 | 7 | 3. 陰極 |
| 6. n層 | | 6. n層 |
| 4. 発光層 | | 4. 発光層 |
| 5. p層 | | 5. p層 |
| 2. 陽極 | | 2. 陽極 |
| 1. 基板 | | 1. 基板 |

| | | |
|--------|---|--------|
| 3. 陰極 | 7 | 3. 陰極 |
| 6. n層 | | 6. n層 |
| 4. 発光層 | | 4. 発光層 |
| 5. p層 | | 5. p層 |
| 2. 陽極 | | 2. 陽極 |
| 1. 基板 | | 1. 基板 |

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正孔輸送層および電子輸送層を有する発光積層体を有してなる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光積層体すべてを不活性物質中に封じ込めたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 第1項において不活性物質として流動パラフィン若しくはパラフィンを用いることを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 第 1 項において不活性物質として絶縁性
一般式 [1]

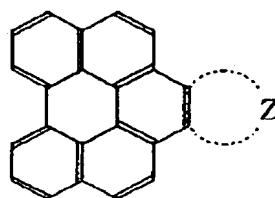
2

オイルを用いることを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 第3項において絶縁性オイルとしてシリコーンオイルを用いたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 第 1 項において発光積層体中に下記一般式〔1〕で表される有機化合物を含有することを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

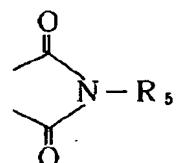
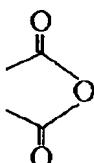
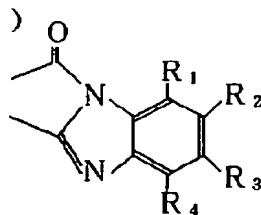


残基 Z :

(z 1)

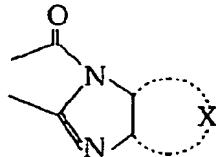
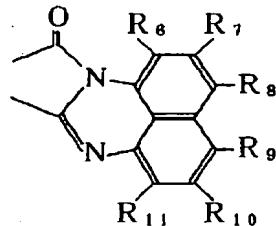
(Z 2)

(23)



(24)

(Z 5)



[一般式 (I)] の残基Zの (Z 1) ~ (Z 4) において、R₁ ~ R₁₁ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の統記 5 箇の基；アルキル基、複素環基、アリール基、窒素 2 箇以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された 1 価の基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル

基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基を表し、R₁とR₂、R₂とR₃、R₃とR₄、R₆とR₇、R₇とR₈、R₈とR₉、R₉とR₁₀、R₁₀とR₁₁は互いに結合して置換若しくは無置換の飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。残基(Z5)のXは、置換若しくは無置換の複素環基を表す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に平面光源及びフラットディスプレイなどに用いられる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子（以後有機EL素子と称す）に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子は、有機発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されており、その発光は一方の電極から注入された電子、もう一方の電極から注入された正孔により、発光層内で再結合がおこり発光体がより高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が元の基底状態にもどる際にエネルギーを光として放出することにより発生する。このようなキャリア注入型EL素子は、発光層として有機化合物薄膜を用いるようになってから発光強度の強いものが得られるようになってきた。例えば、米国特許3,530,325号には発光体として単結晶アントラゼン等を用いたもの、特開昭57-51781号にはポルフィリン化合物を正孔注入層に用いたもの、特開昭59-194393号には正孔注入層と有機発光体層を組合せたもの、特開昭63-295695号には正孔注入輸送層と有機電子注入輸送層を組合せたもの、特開平2-155595号には芳香族三級アミン化合物を正孔注入層に用いたものおよびJpn. Journal of Applied Physics, vol27, No2, P26 9~271には正孔移動層と発光層と電子移動層を組合せたものなどが開示されており、ほぼ10V付近で数10cd/m²の高輝度がえられるようになって以来、数多くの発光強度の改良がなされてきた。

【0003】更にEL素子に使用する物質として特開平1-245087号、同1-297490号、同2-88689号、同2-216791号、同2-289676号、同2-305886号に開示されている。

【0004】しかしながら上述した構成の従来のEL素子においては、発光強度は改良されてきてはいるが、耐久性に問題があり、まだ実用レベルの発光強度及び耐久性に達していなかった。従って、より発光の強度が強くかつ高耐久性のEL素子の開発が望まれていた。

【0005】

【0005】
【発明の目的】本発明は上記の実情を鑑みてなされたもので、その目的は、より発光強度が強くかつ高耐久性の実用レベルのEL素子を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決する手段】本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意努力の研究を重ねた結果、少なくとも正孔輸送層（p層と称す）及び電子輸送層（n層と称す）を有する発光積層体を有してなる有機EL素子において、前記発光積層体すべてを不活性物質中に封じ込めることを特徴とする有機EL素子によって本発明の目的が達せられることを見出した。

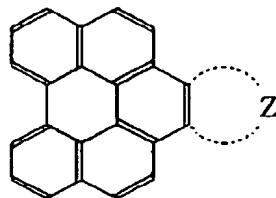
【0007】尚、本発明の態様においては、前記不活性物質としては流動パラフィン若しくはパラフィン、又は絶縁性オイル特にシリコーンオイルを用いることが好ましい。

【0008】更に発光積層体中に下記一般式〔1〕で表される有機化合物を含有することが好ましい。

【0009】

【化2】

一般式 [1]

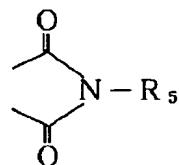
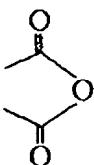
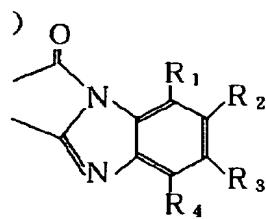


残基 Z :

(Z 1)

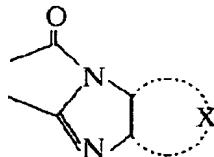
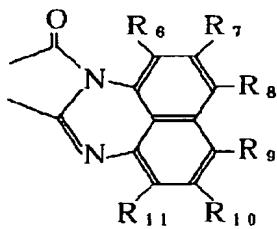
(Z 2)

(Z 3)



(Z 4)

(Z 5)



【0010】一般式 [1] の残基 Z の (Z 1) ~ (Z 4) において、R₁ ~ R₁₁ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の継記 5 節の基；アルキル基、複素環基、アリール基、窒素 2 節以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された 1 価の基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基、スルホニウム基を表し、R₁ と R₂、R₂ と R₃、R₃ と R₄、R₆ と R₇、R₇ と R₈、R₈ と R₉、R₉ と R₁₀、R₁₀ と R₁₁ は互いに結合して置換若しくは無置換の飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。

【0011】残基 (Z 5) の X は、置換若しくは無置換の複素環基を表す。

40

【0012】次に本発明を詳細に説明する。

【0013】まず本発明の E L 有機素子の作成について図 1 を用いて説明する。

【0014】図 1 (1) はガラス基板 1 の上に樹型陽極 2 を設けた状態を示し、同図 (2) は陽極 2 を覆って発光機能を有する有機積層体 7 を設け、同図 (3) は更に樹型陰極 3 を前記陽極 2 に対し格子状に設け、陽極リード線 1p、陰極リード線 1n を夫々の極に連結する。次に前記構成体にケース C を嵌め (同図 (4))、次いで不活性物質 S をケース C 一杯に充填し、この上を空気を排して透明板 T で覆い密閉する (同図 (5)) ことによって完成する。

【0015】本発明の有機 E L 素子の層構成には各種態様があるが、基本的には発光機能を有する有機積層体層および該層を挟んだ一対の対向電極から構成されており、本発明においては p 層及び/又は n 層を必須に設けた構成になっている。図 2 に具体的に例示する。①基板

50

／陽極／p層／発光層／陰極（図2(1)）、②基板／陽極／発光層／n層／陰極（図2(2)）、③基板／陽極／p層／発光層／n層／陰極（図2(3)）などが挙げられるが、本発明は必ずしもこの構成に限定されるものではなく、それぞれにおいて発光層、p層、n層を複数層設けたり、またそれぞれにおいてp層／発光層、発光層／n層、p層／発光層／n層を繰返し積層した構成にしたり、発光層とn層との間に電子注入材と発光材との混合層、p層と発光層との間に正孔注入材と発光材との混合層を設けたりまたそれぞれにおいて他の層を設けてもさしつかえない。

【0016】発光層は蒸着法、スピンドル法、キャスト法などにより形成してその膜厚は2～100nmが好ましく、より好ましくは5～20nmである。p層は蒸着法、スピンドル法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10～200nmが好ましく、より好ましくは20～100nmである。n層は蒸着法、スピンドル法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10～200nmが好ましく、より好ましくは20～100nmである。

【0017】基板1は、ソーダガラス、無蛍光ガラス、磷酸系ガラス、硼酸系ガラスなどのガラス板、石英及びアルミナなどの金属板及び金属ホイル、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコーン系樹脂などのプラスチック板およびプラスチックフィルム、アルミナなどの金属板および金属ホイルなどが用いられる。

【0018】陽極2は4eVより大きい仕事関数を持つものが好ましく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、白金、金などの金属およびこれらの合金、酸化亜鉛、酸化インジウムITO、NEESA等の酸化錫もしくは酸化錫インジウム系等の複合化合物、沃化銅などの化合物、ZnO:Al、SnO₂:Sbなどの酸化物と金属の混合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリンなどの誘導性ポリマーなどが用いられる。膜厚は10～1000nmが好ましく、より好ましくは10～200nmである。

【0019】陰極3は4eVより小さい仕事関数を持つものが好ましく、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、銀、錫、鉛などの金属及びこれらの合金、アルミニウム／酸化アルミニウム複合体などが用いられる。膜厚は10～1000nmが好ましく、より好ましくは10～900nmである。

【0020】電極より光を取り出す場合は、陽極2、陰極3のうち少なくともどちらか一方は、透過率10%以上の透明又は半透明であり、陽極2のみが透過率10%以上の透明または半透明である場合は基板1も透明又は半透

明であることが好ましい。

【0021】次いで本発明に係る不活性物質を例示する。

【0022】・鉱油系絶縁油（変圧器油、コンデンサ油、電力ケーブル油）

例：ASTM D1040、WEMCO-C CSA C50 IEC-296 BS148、JISC2320

・合成絶縁油

例：アルキルベンゼン、ポリブテン、ジアリルエタン、10 アルキルナフタレン、o-オレフィン、磷酸エステル、カルボン酸エステル、シリコーン、シロキサン、五塩化ジフェニル、三塩化ジフェニル、弗素油、スルホン化油、エーテル類、スルホネート

・流動パラフィン、パラフィン

尚、不活性物質は水分、酸素を通過しないものが好ましい。

【0023】またケースに用いる素材には通常の可視線に対して透明な樹脂が用いられる。

【0024】前記樹脂としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体 塩化ビニリデン-メチルアクリレート共重合体、ポリエチレン-イソフタレート系コポリマー、テレフタル酸-イソフタル酸-ヘキサメチレンジアミン共重合体、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリブレン、ポリ-4-メチルベンゼン-1、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリテトラフルオルエチレン、テトラフルオルエチレン-パーフルオルアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオルエチレン-ヘキサフルオルプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオルエチレン、テトラフルオルエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリサルホン、ブチラール樹脂、芳香族ナイロン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、セロハン、スチロールが挙げられる。

【0025】更に「改訂第3版エンジニアリングプラスチックス 化学工業日報社」記載のもの及び「新しい包装材料 共立出版」記載のものが参照される。

【0026】前記本発明に係る一般式〔1〕で表される化合物において、一般式〔1〕の残基Zの（Z1）～40（Z4）において、R₁～R₁₁はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の統記5箇の基；アルキル基、複素環基、アリール基、窒素2箇以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基、スルホニウム基を表し、R₁とR₂、R₂とR₃、R₃とR₄、R₄とR₅は、R₁～R₅のうち少なくとも2つは同一の基を表す。

R_6 と R_7 、 R_7 と R_8 、 R_8 と R_9 、 R_9 と R_{10} 、 R_{10} と R_{11} は互いに結合して置換若しくは無置換の飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。

【0027】残基(Z5)のXは、置換若しくは無置換の複素環基を表す。

【0028】(Z1)～(Z4)の表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などの置換若しくは無置換のアルキル基；複素環基としてはピペリジル基、ピペリジノ基、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基、ピリダジニル基、ピリドンよりなる1価の基、モルホリニル基、モルホリノ基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリミジニル基、ピラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノリル基などの置換若しくは無置換の複素環基；アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントニル基、キシリル基、ビフェニル基、フェナントリル基などの置換若しくは無置換のアリール基；アルコキシ基としてはメトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、ベンチルオキシル基、ヘキシルオキシル基など；アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基など；アミノカルボニル基としてはアニリノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ラルバモイル基、アラニル基など；アリールオキシカルボニル基としてはナフチルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基など；アシル基としてはカルボキシル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、オアルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、トリオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、フロイル基など；アリールオキシル基としてはフェノキシ基、トリルオキシ基など；アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基など；アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基など；アシルオキシル基としてはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基など；窒素2箇以上を含む置換若しくは無置換の基としてはアゾ基、フェニラゾ基、ナフチラゾ基、ヒドランゾ基、ヒドラゾ基、アゾキシ基、アジド基、ジアゾアミノ基、アミディノ基、ウレイン基、グアニディノ基；不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基としてはビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブデニル基、2-ベンテニル基、エチニル基などの置換若しくは無置換の不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基な

どである。

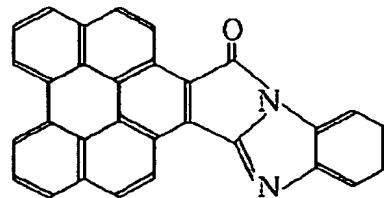
【0029】前記の置換基とは、水素原子、ハログン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ピペリジル基、ピペリジノ基、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基、ピリダジニル基、ピノドンよりなる1価の基、モルホリニル基、モルホリノ基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノリル基などの複素環基；フェニル基、ナフチル基、アントニル基、キシリル基、ビフェニル基、フェナントリル基などのアリール基；スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基；メトキシル基、エトキシル基、ブロポキシル基、ブトキシル基、ベンチルオキシル基、ヘキシルオキシル基などのアルコキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；アニリノカルボニル基、ジメチルアシノカルボニル基、ラルバモイル基、アラニル基などのアミノカルボニル基；ナフチルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；カルボキシル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、オアルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、トリオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、フロイル基などのアシル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などのアシルアミノ基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などのアシルオキシル基；水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基及びビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブチニル基、2-ブテニル基、2-ベンテニル基、エチニル基などの不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基またはアゾ基、フェラニゾ基、ナフチラゾ基、ヒドランゾ基、ヒドラゾ基、アゾキシ基、アジド基、ジアゾアミノ基、アミディノ基、ウレイン基、グアニディノ基などの窒素2箇以上を含む基を表す。

【0030】このような一般式(1)で表される有機化合物の具体例としては、次に示すものを挙げることができる。

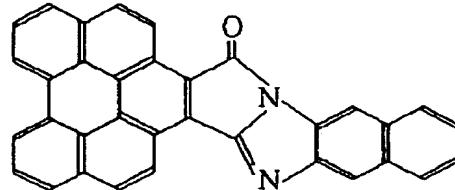
【0031】

【化3】

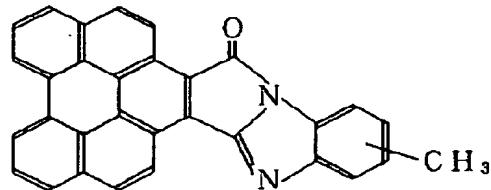
(1-1)



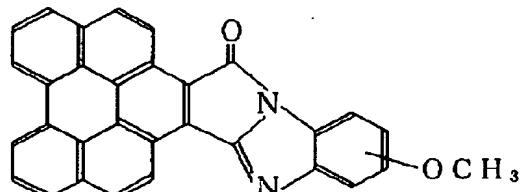
(1-2)



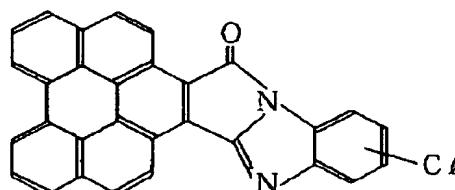
(1-3)



(1-4)



(1-5)



【0032】

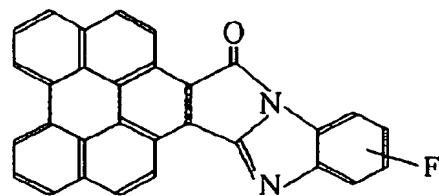
【化4】

11

12

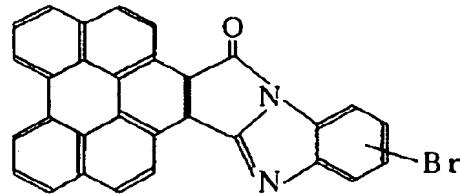
13

(1-6)

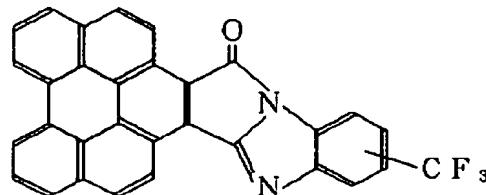


14

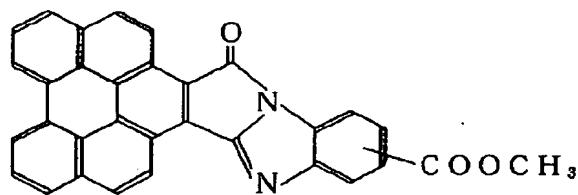
(1-7)



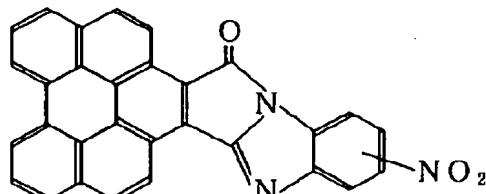
(1-8)



(1-9)



(1-10)

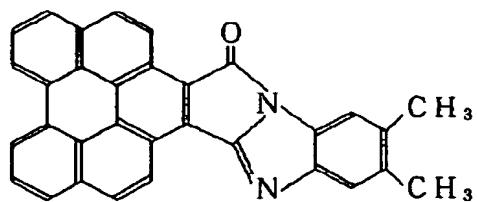


【0033】

【化5】

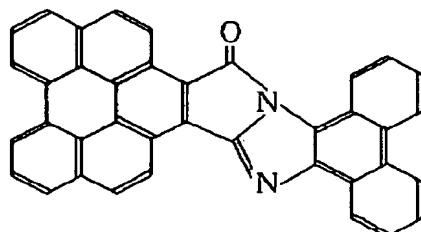
15

(1 - 11)

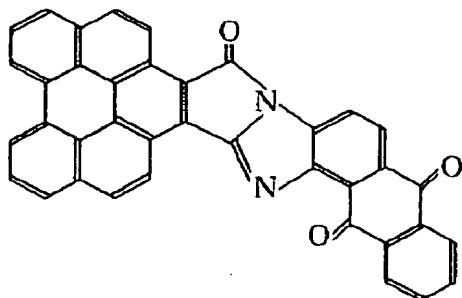


16

(1 - 12)



(1 - 13)



{0034}

【化6】

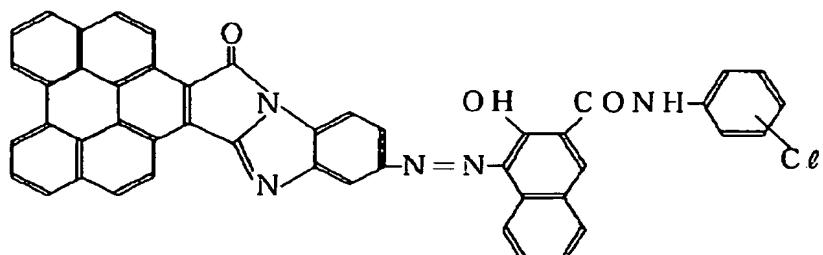
30

40

50

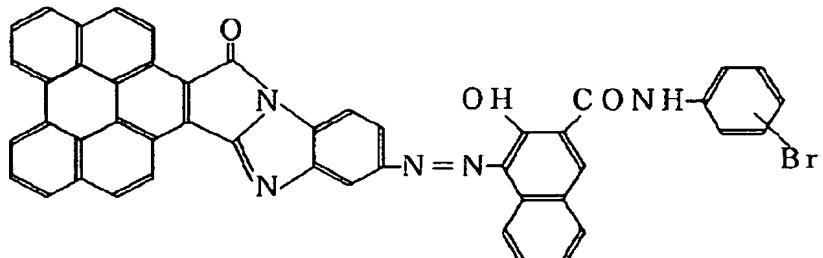
17

(1-14)

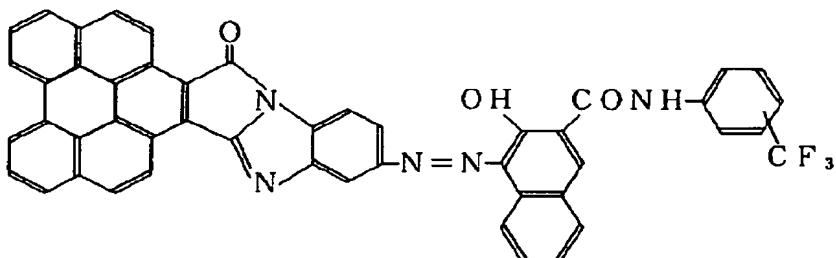


18

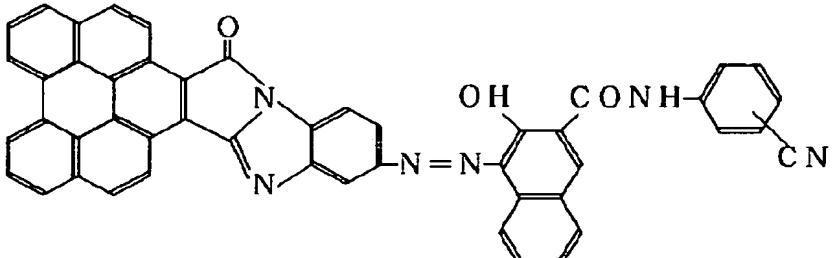
(1-15)



(1-16)



(1-17)



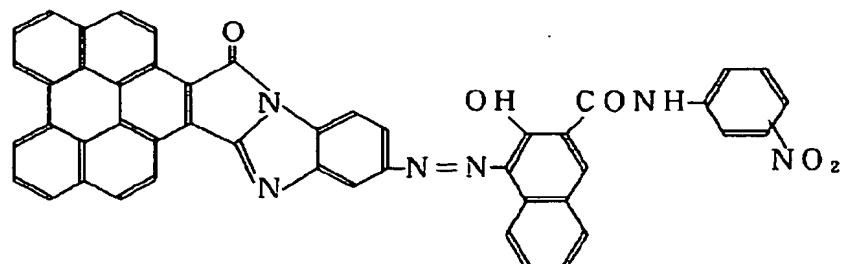
【0035】

【化7】

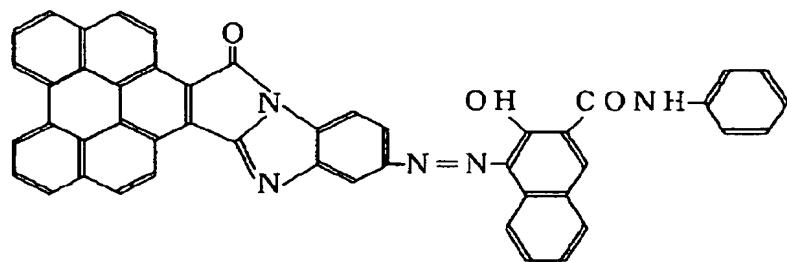
19

20

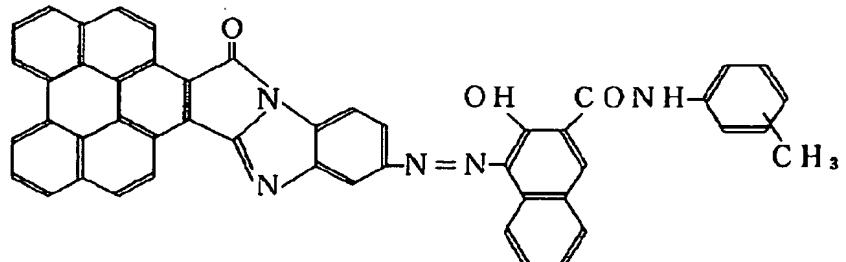
(1-18)



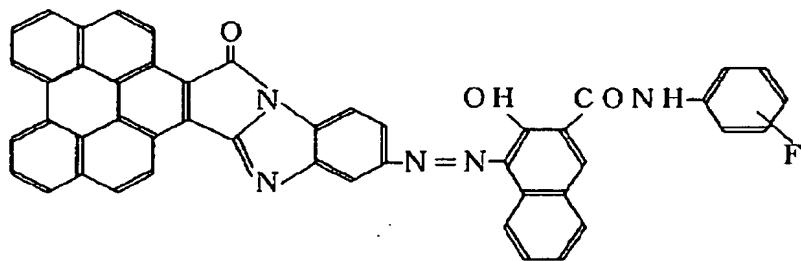
(1-19)



(1-20)



(1-21)



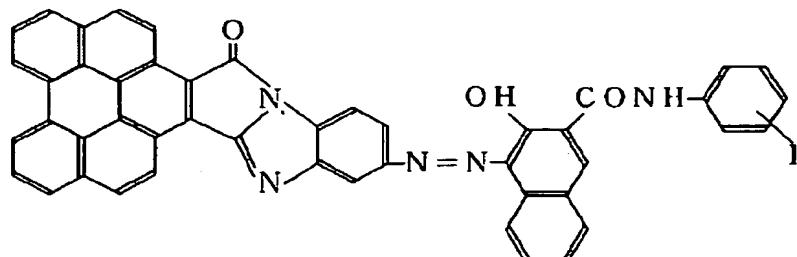
【0036】

【化8】

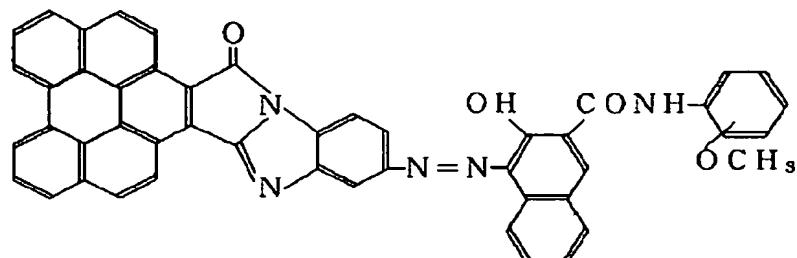
21

22

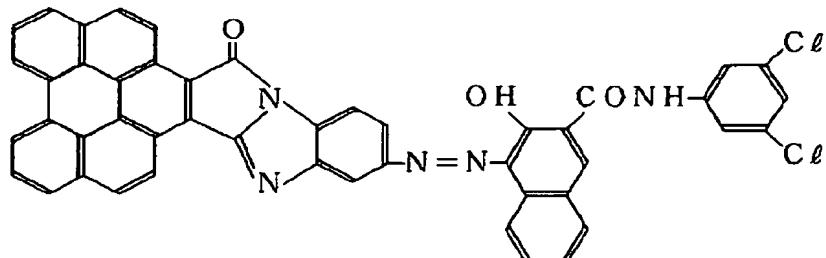
(1-22)



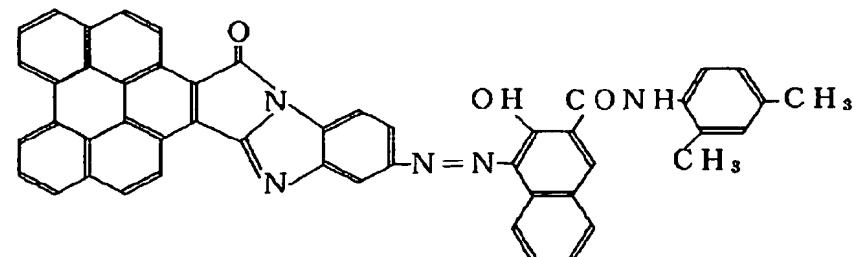
(1-23)



(1-24)



(1-25)



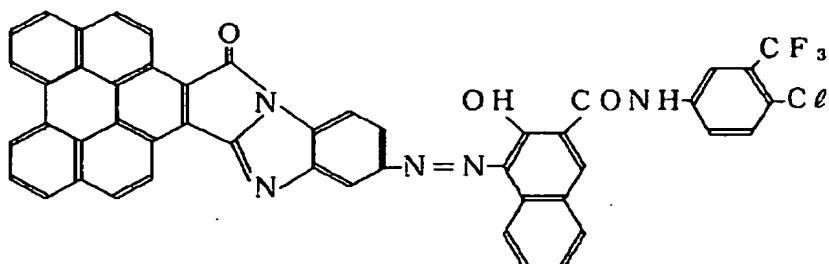
【0037】

【化9】

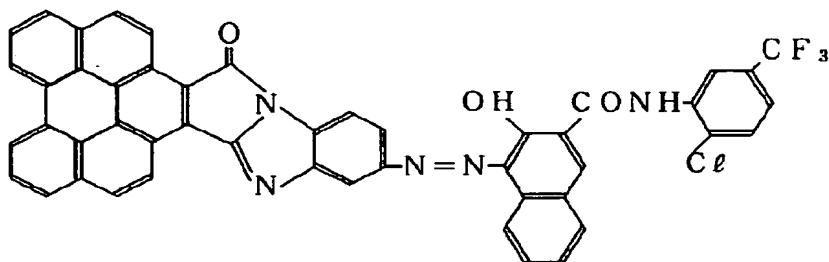
23

24

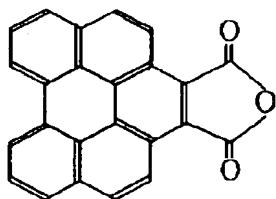
(1-26)



(1-27)



(2-1)



【0038】

【化10】

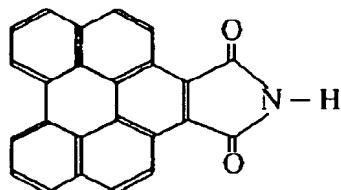
30

40

50

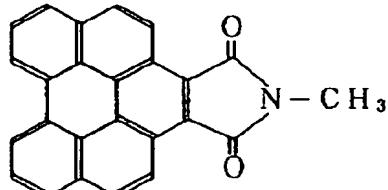
25

(3-1)

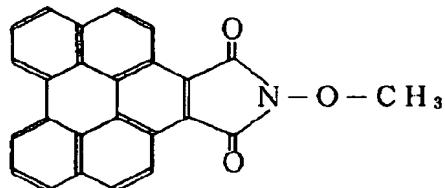


26

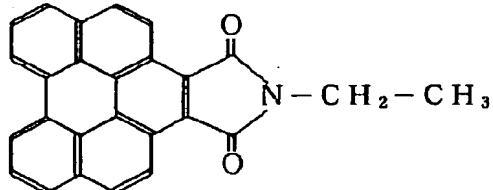
(3-2)



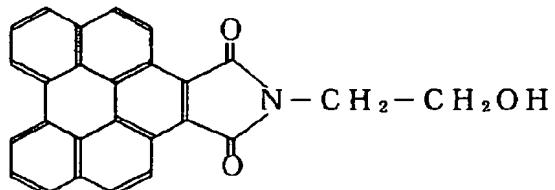
(3-3)



(3-4)



(3-5)

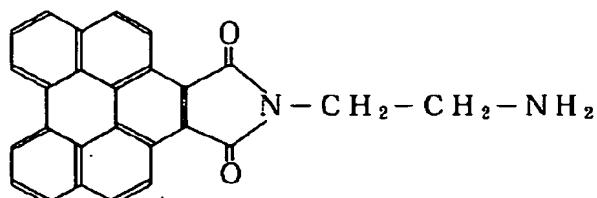


【0039】

【化11】

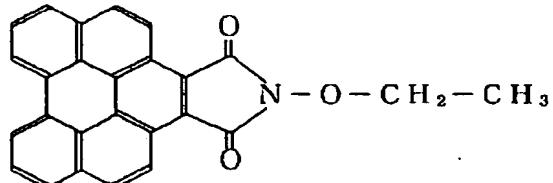
27

(3-6)

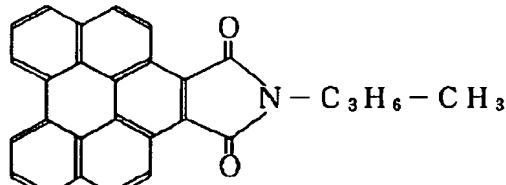


28

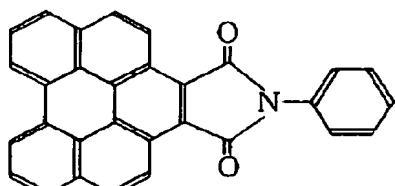
(3-7)



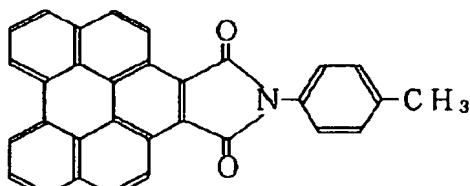
(3-8)



(3-9)



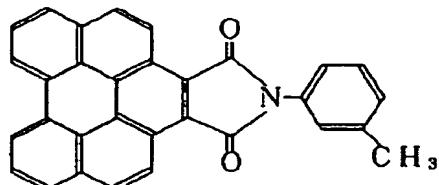
(3-10)



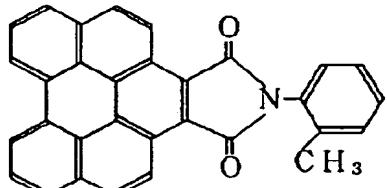
【0040】

【化12】

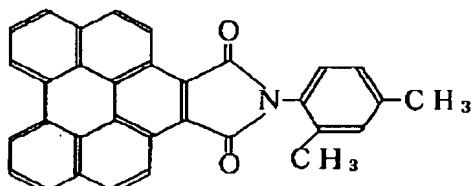
(3-11)



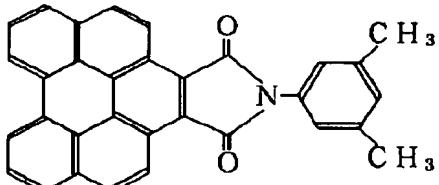
(3-12)



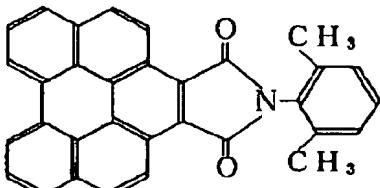
(3-13)



(3-14)



(3-15)

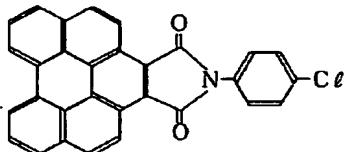


【0041】

【化13】

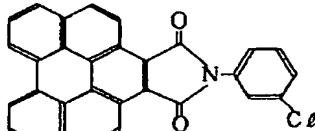
31

(3-16)

【0042】
【化14】

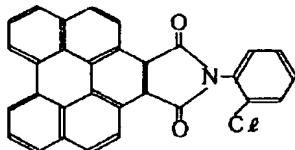
32

(3-17)

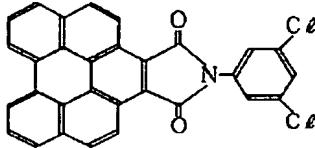


10

(3-18)

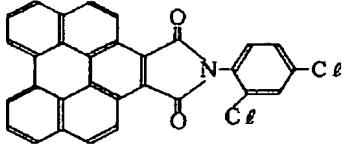


(3-19)



20

(3-20)



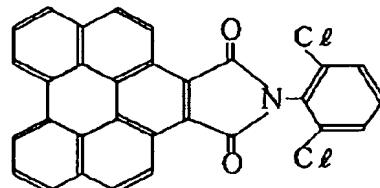
30

40

50

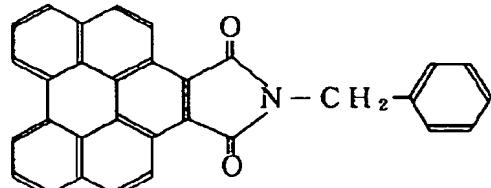
33

(3-21)

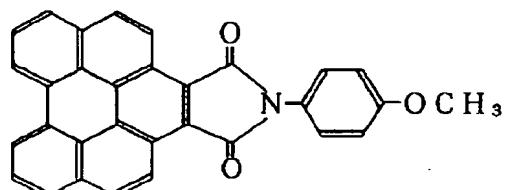


34

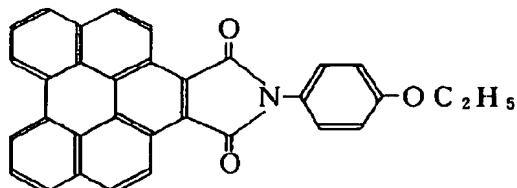
(3-22)



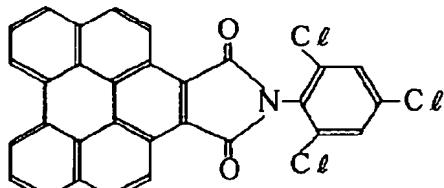
(3-23)



(3-24)



(3-25)

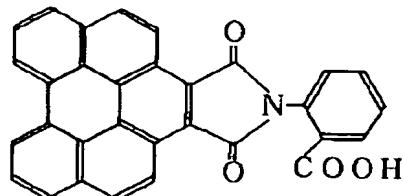


【0043】

【化15】

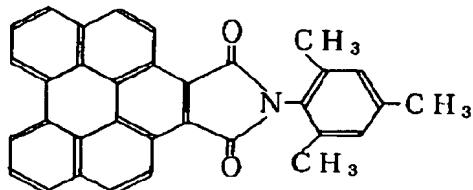
35

(3-26)

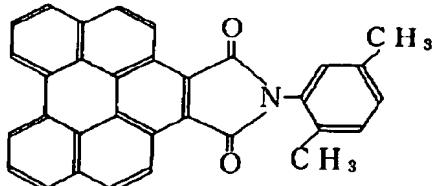


36

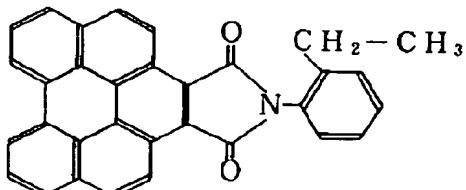
(3-27)



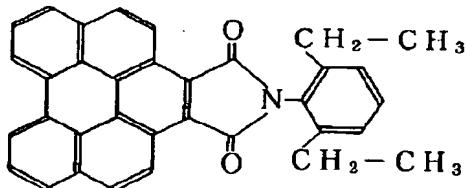
(3-28)



(3-29)



(3-30)

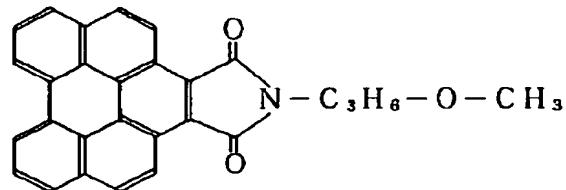


【0044】

【化16】

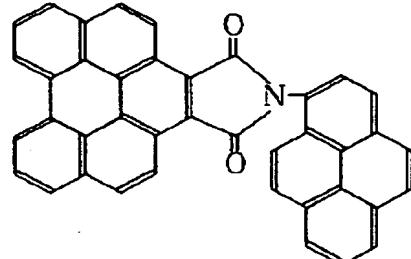
37

(3-31)

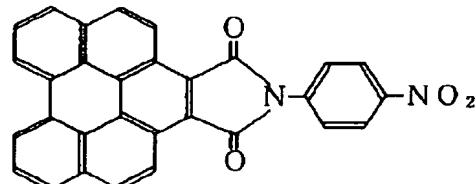


38

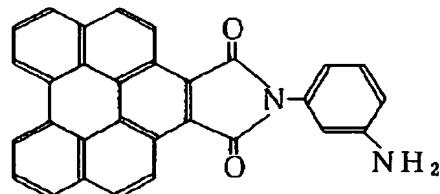
(3-32)



(3-33)



(3-34)

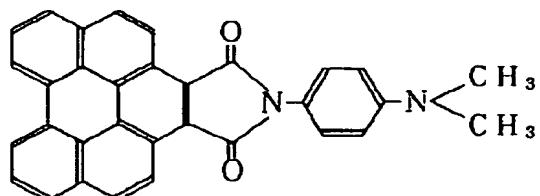


【0045】

【化17】

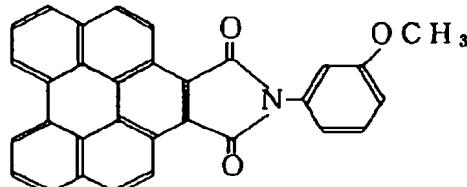
39

(3-35)

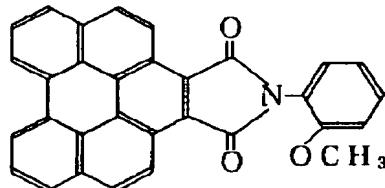


40

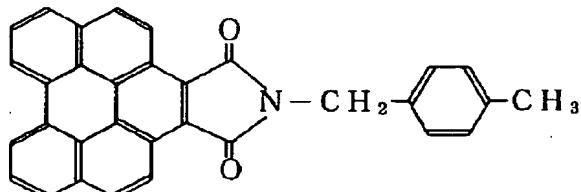
(3-36)



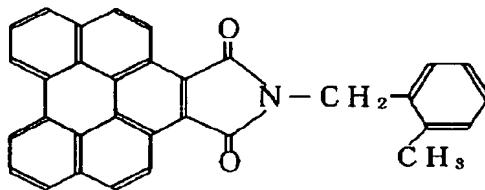
(3-37)



(3-38)



(3-39)

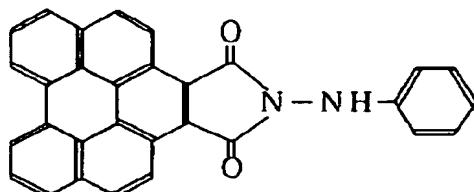


【0046】

【化18】

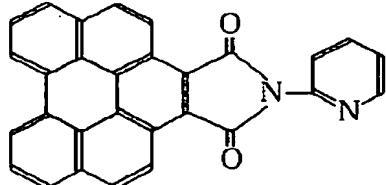
41

(3-40)

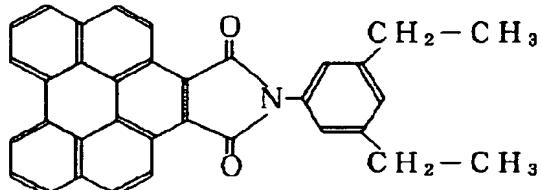


42

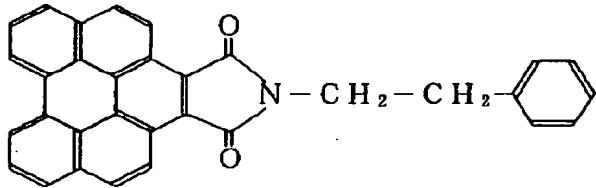
(3-41)



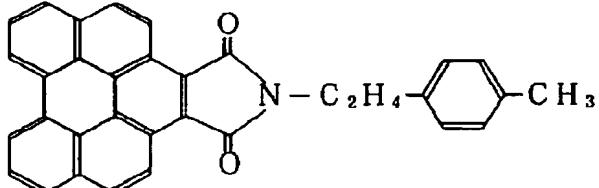
(3-42)



(3-43)



(3-44)

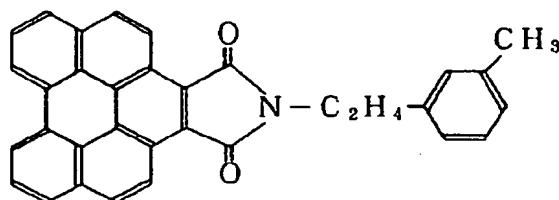


【0047】

【化19】

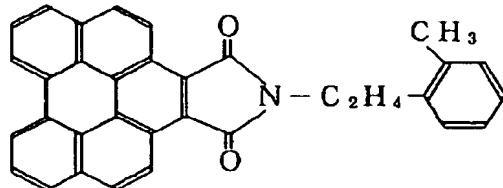
43

(3-45)

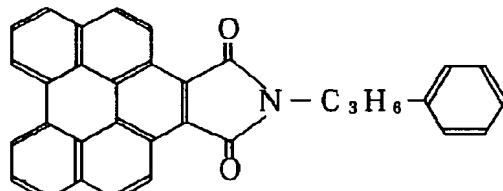


44

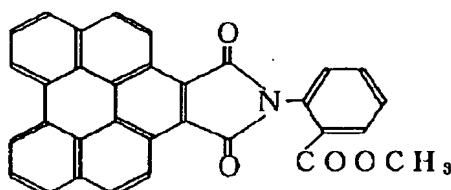
(3-46)



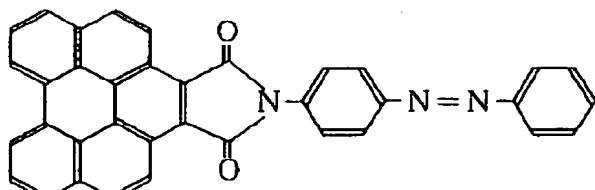
(3-47)



(3-48)



(3-49)

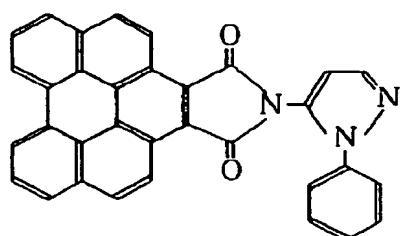


【0048】

【化20】

45

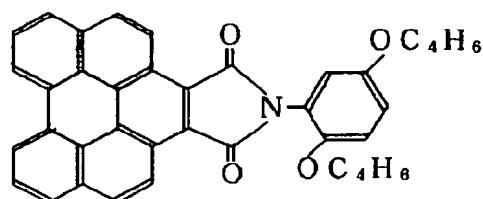
(3-50)



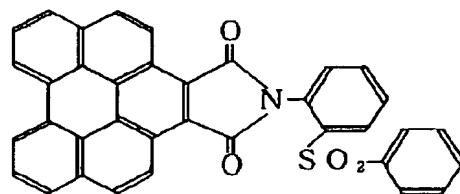
46

(24)

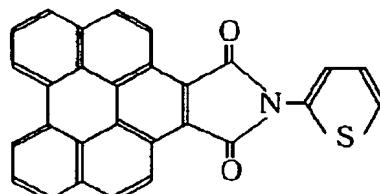
(3-51)



(3-52)



(3-53)

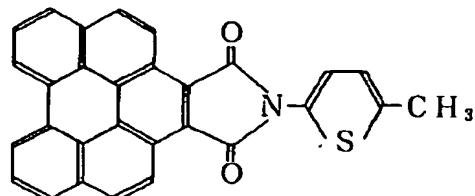


【0049】

【化21】

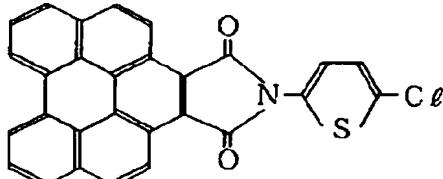
47

(3-54)

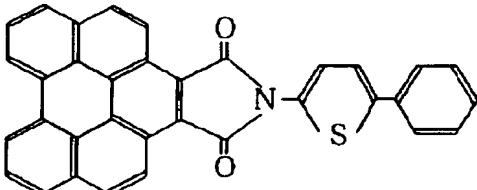


48

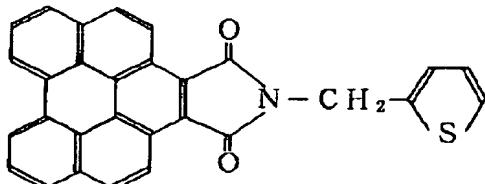
(3-55)



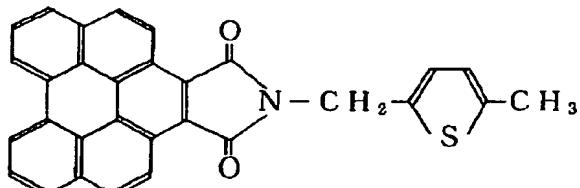
(3-56)



(3-57)



(3-58)

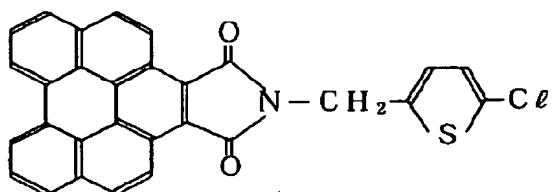


【0050】

【化22】

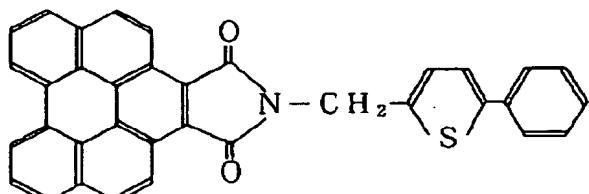
49

(3 - 59)

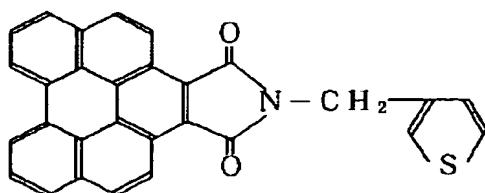


50

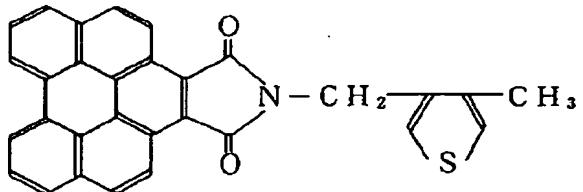
(3 - 60)



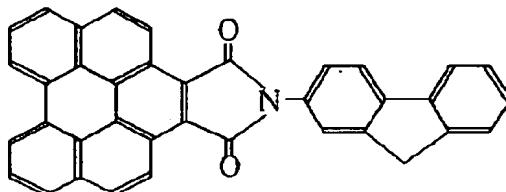
(3 - 61)



(3 - 62)



(3 - 63)



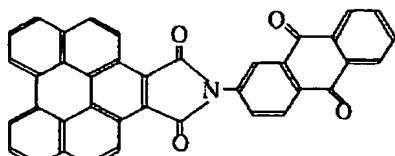
[0051]

【化23】

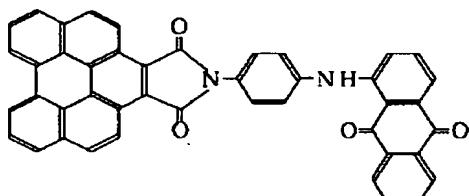
51

52

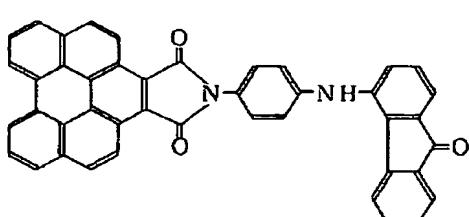
(3-64)



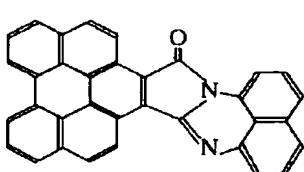
(3-65)



(3-66)



(4-1)



【0052】

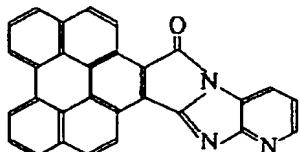
【化24】

30

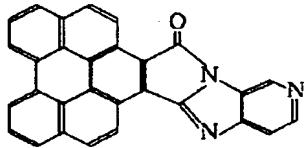
40

50

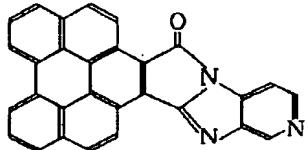
(5-1)



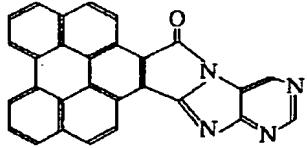
(5-2)



(5-3)



(5-4)



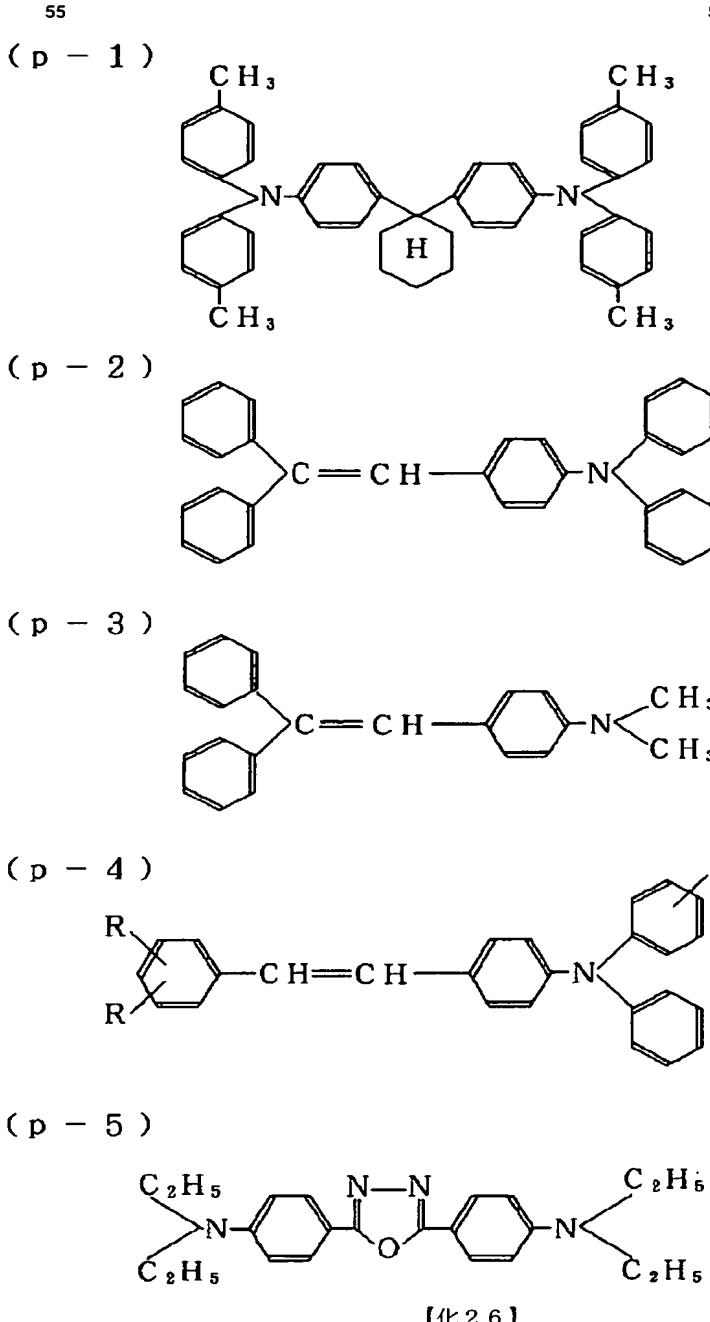
【0053】これらはあくまでも、具体例であり本発明はこれらによって限定されるものでは無い。

【0054】p層5に用いられる正孔輸送能を有する正孔注入化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号などにも記載のもの）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号などに記載のもの）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号、同3,820,989号、同3,542,544号、特公昭45-555号、同51-10983号、特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同56-36656号、同55-156953号などに記載のもの）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許3,180,729、同4,278,746号、特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537

号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号などに記載のもの）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許3,615,404号、特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号、特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号などに記載のもの）、アリールアミン誘導体（米国特許3,567,450号、同3,180,703号、同3,240,597号、同3,658,520号、同4,232,103、同4,175,961号、同4,012,376号、特公昭49-35702号、同39-27577号、特開昭55-144250号、同56-223437号、西ドイツ特許1,110,518号などに記載のもの）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許3,526,501号などに記載のもの）、オキサゾール誘導体（米国特許3,257,203号などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号などに記載のもの）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号などに記載のもの）、ヒドラゾン誘導体（米国特許3,717,462号、特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-8495号、同57-148749号、特開平3-136059号、同3-138654号などに記載のもの）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-934454号、同60-94462号、同60-174749号、同60-175052号、同63-149652号、特開平1-173034号、同1-200262号などに記載のもの）、ポリフィリン化合物（特開昭63-295695号、特開平2-12795号などに記載のもの）、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許4,127,412号、特開昭53-27033号、同54-58445号、同54-149634号、同54-64299号、同55-79450号、同55-144250号、同56-119132号、同61-295558号、同61-98353号、同63-295695号、特開平1-274154号、同1-243393号、同3-111485号などに記載のもの）、ブタジエン化合物（特開平3-111484号などに記載のもの）、ポリスチレン誘導体（特開平3-95291号などに記載のもの）、ヒドラゾン誘導体（特開平3-137187号などに記載のもの）、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジン誘導体（特開平3-54289号などに記載のもの）などを使用することができるが、特に好ましくは、ポリフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物である。これらの化合物の代表例として、次に示すものが挙げられる。

【0055】

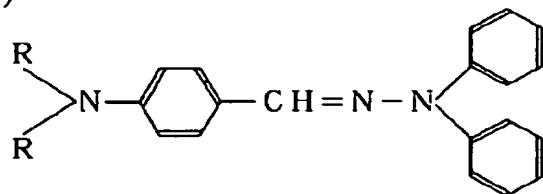
【化25】



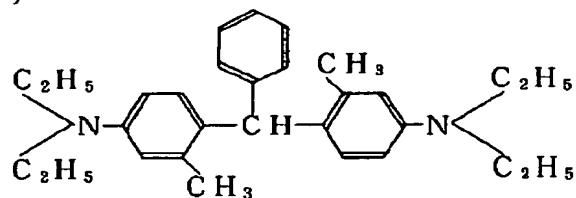
57

58

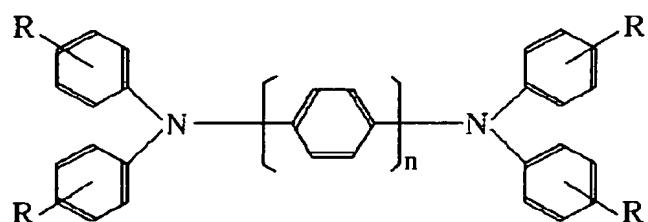
(p-6)



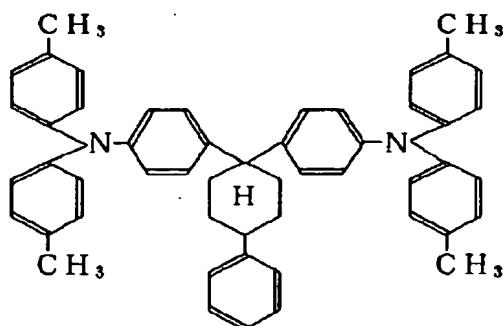
(p-7)



(p-8)



(p-9)



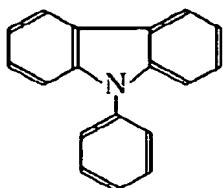
【0057】

【化27】

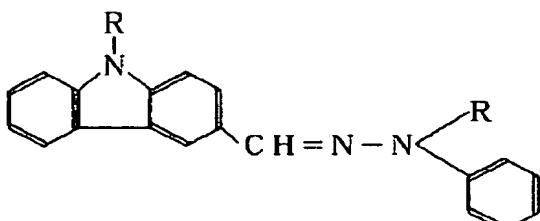
59

60

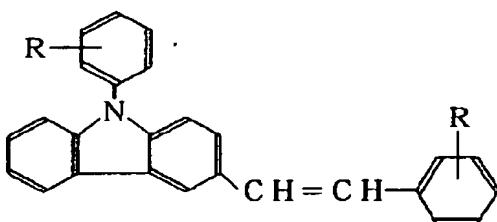
(p-10)



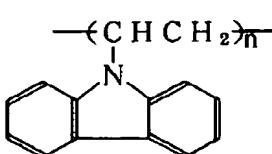
(p-11)



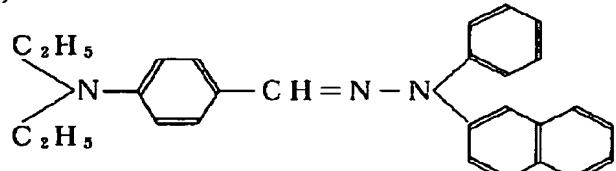
(p-12)



(p-13)



(p-14)

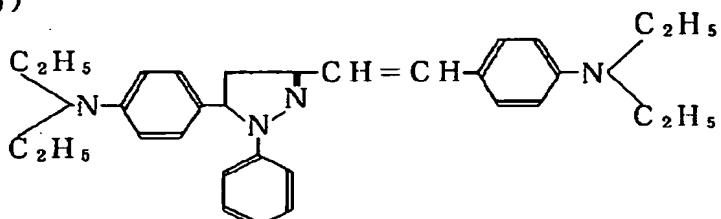


【0058】

【化28】

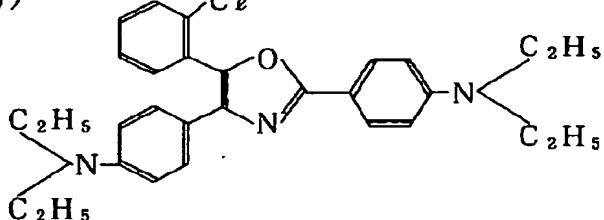
61

(p - 15)

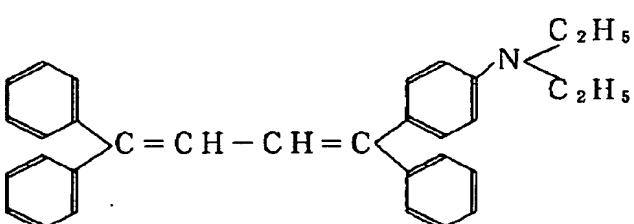


62

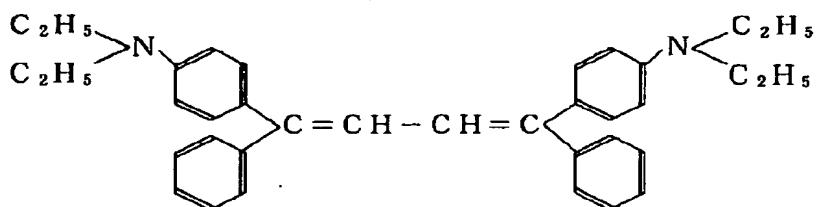
(p - 16)



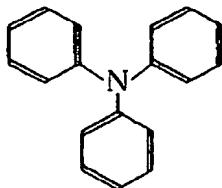
(p - 17)



(p - 18)



(p - 19)

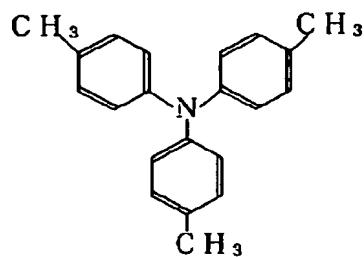


【0059】

【化29】

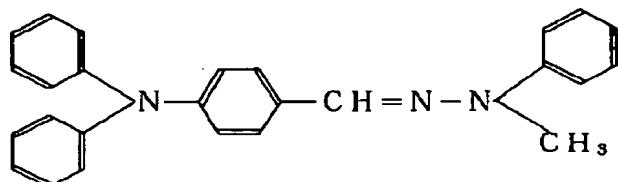
63

(p-20)

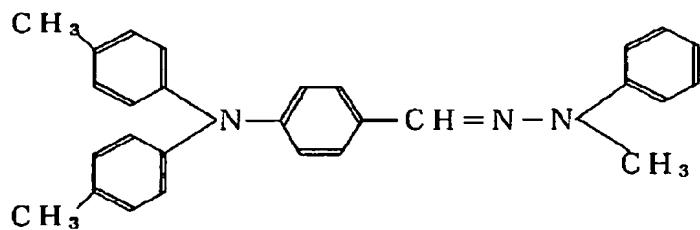


64

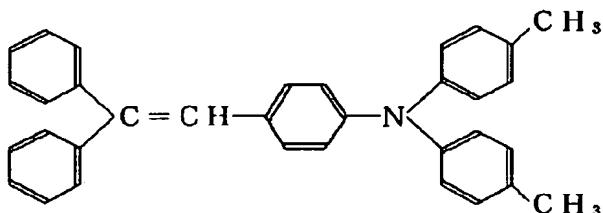
(p-21)



(p-22)



(p-23)

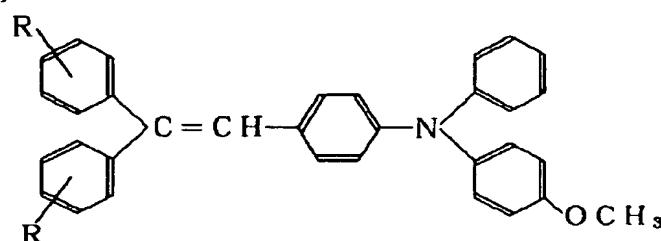


【0060】

【化30】

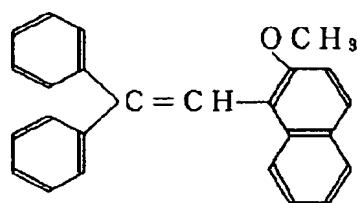
65

(p-24)

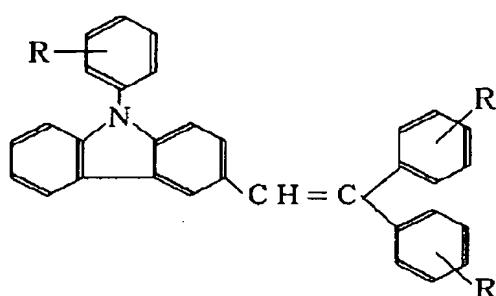


66

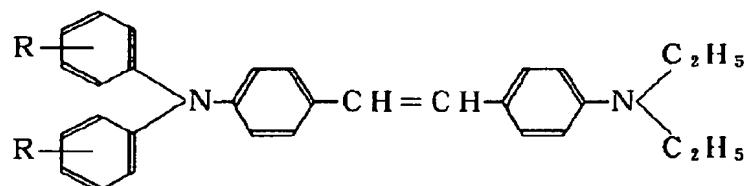
(p-25)



(p-26)



(p-27)

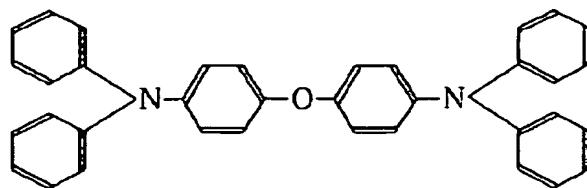


【0061】

【化31】

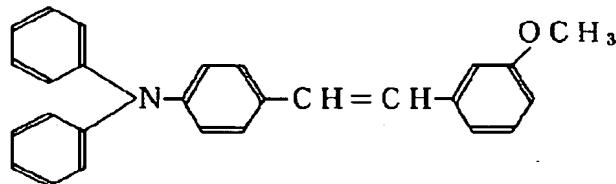
67

(p-28)

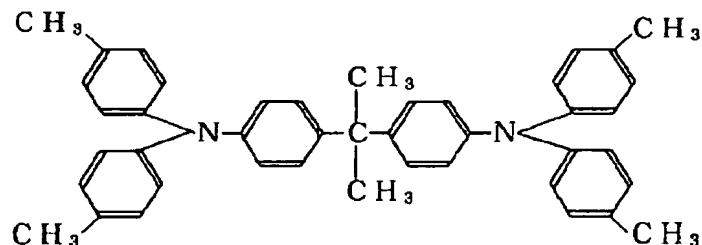


68

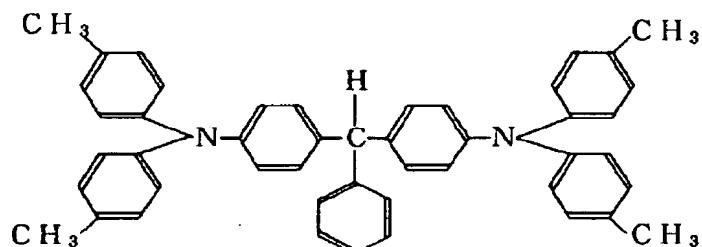
(p-29)



(p-30)



(p-31)

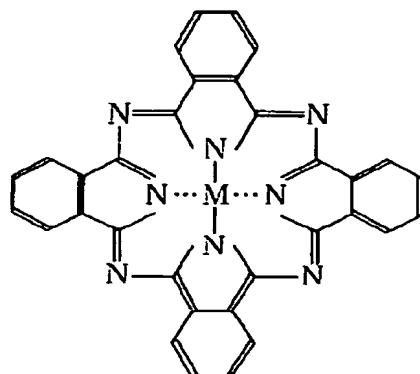


【0062】

【化32】

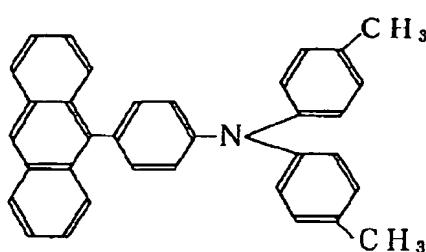
69

(p - 32)

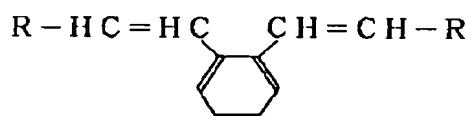


70

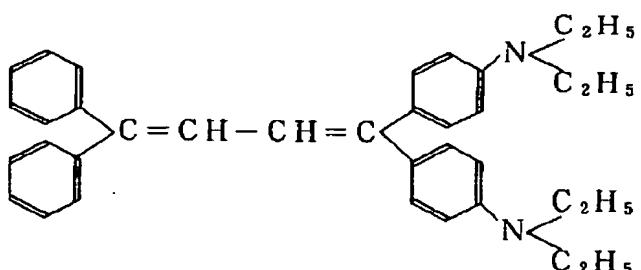
(p - 33)



(p - 34)



(p - 35)

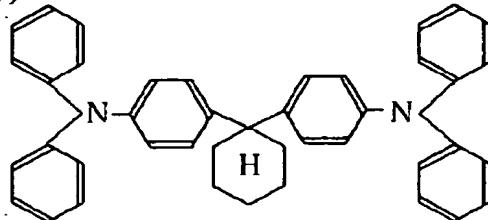


【0063】

【化33】

71

(p-36)



72

【0064】上記代表例中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の統記5箇の基；アルキル基、複素環基、アリール基、窒素2箇以上含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基を表し、nは1以上の整数を表し、またMは金属原子を表す。

【0065】尚これらの具体例及び代表例によって本発明は限定されるものではない。

【0066】またn層6に用いられる電子輸送能を有する電子注入化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導チオピランジオキサイド誘導体、ジフェノキノン誘導体（「Polymer Preprints, Japan, vol.37, No3,

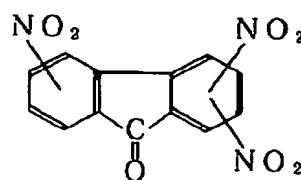
P681, (1988)」、特開平3-152184号などに記載のもの）、ペリレンテトラカルボキシル誘導体（「Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 27, No2, L269 (1988)」「Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 25, L411 (1952)」などに記載のもの）、アントラキノジメタン誘導体（特開昭57-149259号、同58-55450号、同61-225151号、同61-133750号、同63-104061号などに記載のもの）、フレオレニリデンメタン誘導体（特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号などに記載のもの）、アントロン誘導体（特開昭61-225151号、同61-233750号などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（特開平3-79692号などに記載のもの）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号などに記載のもの）、キノリン錯体誘導体などの化合物を使用することができる。これらの化合物の代表例として次に示すものが挙げられる。

【0067】

【化34】

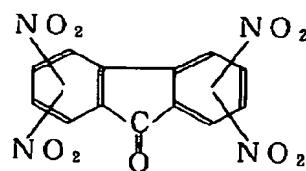
73

(n-1)

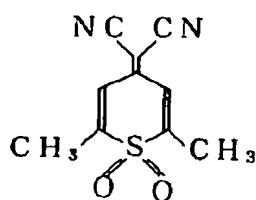


74

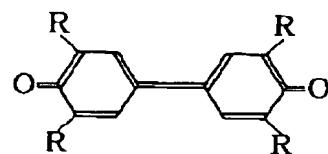
(n-2)



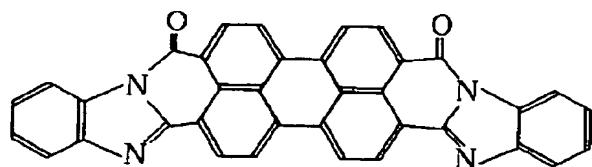
(n-3)



(n-4)



(n-5)

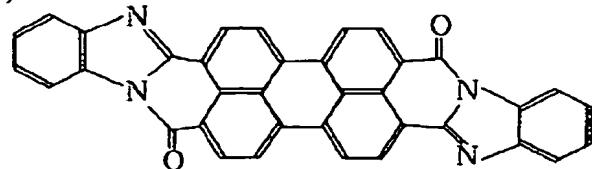


【0068】

【化35】

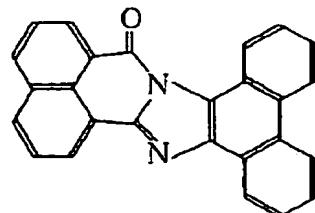
75

(n - 6)

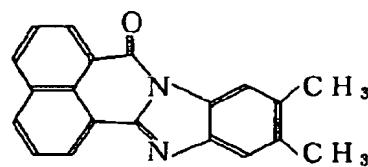


76

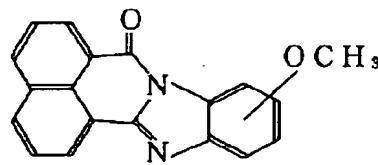
(n - 7)



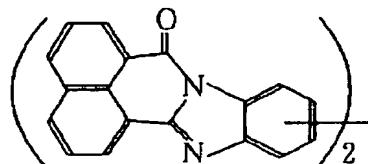
(n - 8)



(n - 9)



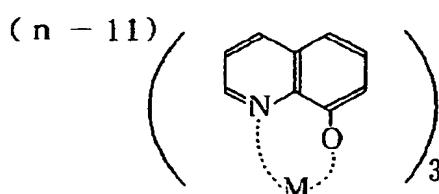
(n - 10)



【0069】

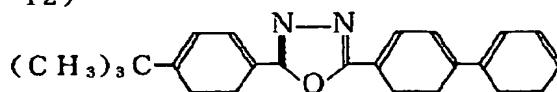
【化36】

77

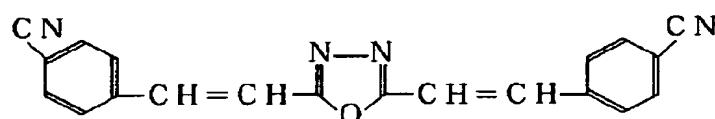


78

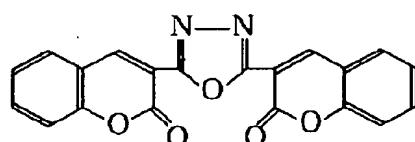
(n - 12)



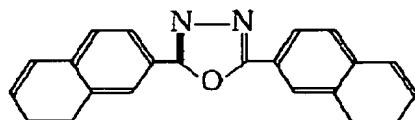
(n - 13)



(n - 14)

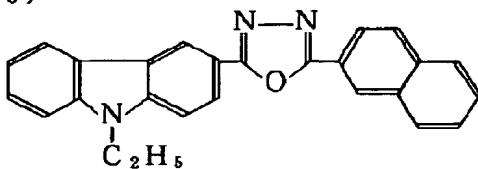


(n - 15)



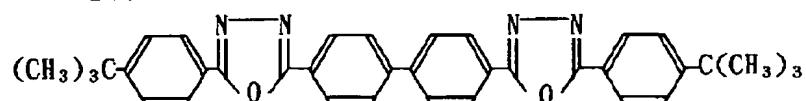
【0070】

(n - 16)



【化37】

(n - 17)



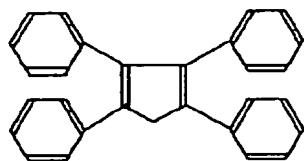
【0071】上記代表例中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の続記5箇の基；アルキル基、複素環基、アリール基、窒素2箇以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシ

カルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基を表し、またMは金属原子を表す。

【0072】また前記に発光材として電子輸送性をもつ

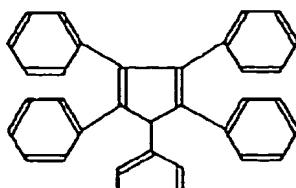
発光色素としては下記のものが挙げられる。

【0073】

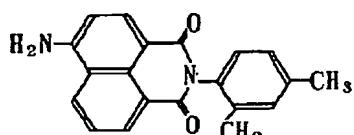


(1): 青

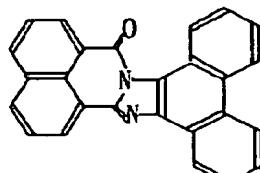
【化38】



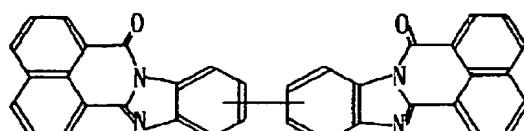
(2): 青



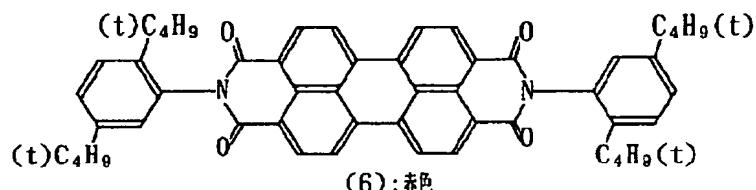
(3): 緑



(4): 黄



5: 黄



(6): 青

【0074】これらの具体例及び代表例によって本発明が限定されるものではない。

【0075】前記一般式【1】で表される有機化合物は公知の方法で容易に合成される。

【0076】合成例1

搔混ぜ器と環流冷却器および滴下漏斗を取り付けた三つロフラスコに、クロラニル(21g; mp287°C)、無水マレイン酸(150g; mp55.5°C)およびペリレン(10g; mp280°C)を十分粉碎混合した物を入れ、加熱しながら沸点で10分間搔き混ぜた。その後、滴下漏斗から温めたキシレン(200ml)を加え搔き混ぜ1時間煮沸し、熱過過した。熱過過で分離した赤茶色針状結晶をキシレンで洗い、さらにエーテルで十分に洗浄することにより赤茶色針状結晶を得た。得られた赤茶色針状結晶を減圧昇華装置を使って300°C, 10⁻⁴ mmHgで4時間半昇華し、昇華残留物をさらに減圧昇華装置を使って400°C, 10⁻⁴ mmHgで6時間処理することにより、光沢のある赤茶色針状結晶(2-1)が得られた。

40

【0077】合成例2

合成例1により合成した(2-1)に0-フェニレンジアミンを非反応性溶媒、好ましくはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒；キノリン等の塩基性溶媒；0-ジクロルベンゼン等の塩素系溶剤の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150～250°Cの温度条件下で縮合反応させることにより(1-2)を合成することができる。

【0078】合成例3

合成例1により合成した(2-1)に2,3-ジアミノナフタレンを非反応性溶媒、好ましくはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒；キノリン等の塩基性溶媒；0-ジクロルベンゼン等の塩素系溶剤の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150～250°Cの温度条件下で縮合反応させることにより(1-1)を合成することができる。

【0079】

【実施例】実施例1

50

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板（日本板硝子株式会社製P110E-H-PS）を所望の形にパターニングを行った後、アルミナ研磨剤にて水とともに研磨を行った。水洗後、水超音波洗浄10分間2回、アセトン超音波洗浄10分間2回、インプロピルアルコール超音波洗浄10分間2回行い、さらに90°Cにて熱風乾燥を行った。

【0080】つぎにこの基板に（p-1）をタンクスチンボート（日本バックスメタル株式会社製SF208）に入れ、 8.0×10^{-7} Torrの真空条件下で0.2nm/secの成膜速度で真空蒸着し80nmの正孔注入層を形成した。

【0081】次いで、真空条件を破ることなく（1-1）をモリブデンボート（日本バックスメタル株式会社製、SS-1-9）に入れ、 8.0×10^{-7} Torrの真空条件下で0.2nm/secの成膜速度で63nmの発光層を積層蒸着した。

【0082】さらにこの上に真空条件を破ることなくMg : Ag (10 : 1原子比合金)を500nm真空蒸着し、陰極を形成した。

【0083】この素子に超音波半田にて陽極、陰極をつ

けて図3のようなスチロールケースに入れたのち、流動パラフィンを入れて封入した。更に電極リード線引出し部分をエポキシ樹脂で固めた。

【0084】この素子に外部電源により10V印加したところ初期 $120\text{cd}/\text{m}^2$ の発光を示し、発光輝度は100hr連続点灯にて $100\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0085】比較例（1）

それに対し流動パラフィンの代りにArガスを用いた系では初期 $120\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が100hrで $20\text{cd}/\text{m}^2$ となった。

【0086】実施例2

実施例1においてp-1をp-2、流動パラフィンをシリコーンオイル「KF54」（信越化学（株）製）に変えた他は同様にしてEL素子を作成した。

【0087】以下表1に示すようにp層、n層及び封入剤組合せを変えて実施例1～15及び比較例（1）～（5）の試料を作成し、0～100hrに亘る輝度変化を観測し0及び100hrの値を表1に併記した。

【0088】

【表1】

| | p層 | n層 | 封入材 | 初期 cd/m^2 | 100hr cd/m^2 |
|------|-------------|------|--------------|------------------------------|---------------------------------|
| 実施例1 | p-1 | 1-1 | 流動パラフィン | 120 | 100 |
| 比較例1 | " | " | Arガス | 120 | 20 |
| 実施例2 | " | " | シリコーンオイルKF54 | 120 | 110 |
| 3 | " | " | ASTMD1040 | 120 | 90 |
| 4 | p-2 (n-11)* | | 流動パラフィン | 230 | 210 |
| 5 | " | " | シリコーンオイルKF54 | 230 | 190 |
| 6 | " | " | ASTMD1040 | 230 | 200 |
| 比較例2 | " | " | Arガス | 230 | 50 |
| 7 | p-14 | 4-1 | 流動パラフィン | 92 | 80 |
| 8 | " | " | Arガス | 92 | 85 |
| 9 | " | " | シリコーンオイルKF54 | 92 | 90 |
| 比較例3 | " | " | ASTMD1040 | 92 | 10 |
| 10 | p-23 | 2-1 | 流動パラフィン | 80 | 70 |
| 11 | " | " | Arガス | 80 | 77 |
| 12 | " | " | シリコーンオイルKF54 | 80 | 75 |
| 比較4 | " | " | ASTMD1040 | 80 | 20 |
| 13 | p-30 | 3-37 | 流動パラフィン | 110 | 90 |
| 14 | " | " | Arガス | 110 | 100 |
| 15 | " | " | シリコーンオイルKF54 | 110 | 105 |
| 比較5 | " | " | ASTMD1040 | 110 | 40 |

* n-11においてM : Al

【0089】

【発明の効果】実用性を満足する発光強度の高い、しかも高耐久性のEL素子がえられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】EL素子作成手順の説明図

【図2】EL素子の層構成を示す断面図

【図3】実施例1のEL素子の構造を示す図

【符号の説明】

1 基板

2 陽極

3 陰極

4 発光層

5 p層

6 n層

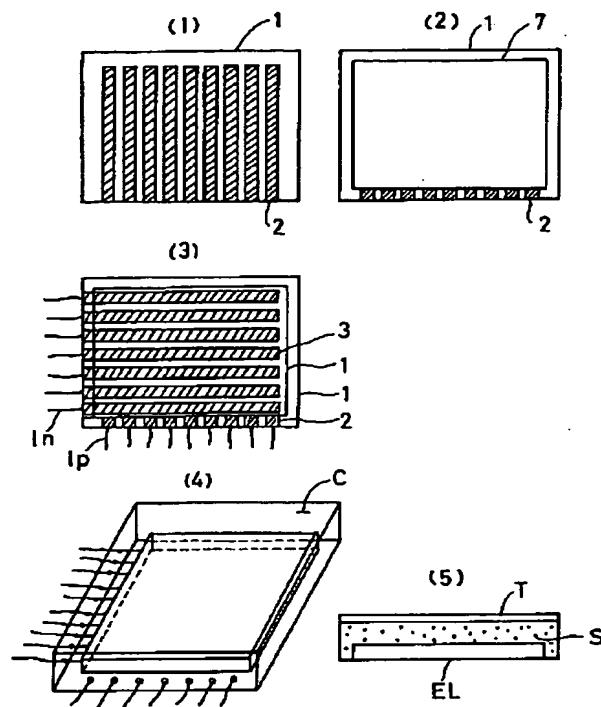
7 有機積層体

S 不活性物質

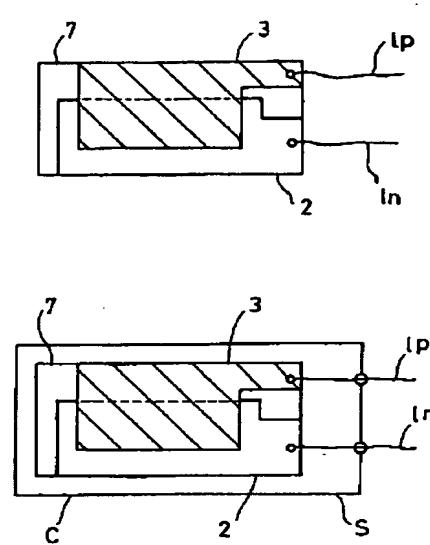
C ケース

T 透明天板

【図1】



【図3】



【図2】

(1)

| |
|--------|
| 3. 險 極 |
| 4. 発光層 |
| 5. p 層 |
| 2. 陽 極 |
| 1. 基 板 |

(2)

| |
|--------|
| 3. 險 極 |
| 6. n 層 |
| 4. 発光層 |
| 2. 陽 極 |
| 1. 基 板 |

(3)

| |
|--------|
| 3. 險 極 |
| 6. n 層 |
| 4. 発光層 |
| 5. p 層 |
| 2. 陽 極 |
| 1. 基 板 |